

PAT-NO: JP02000077096A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000077096 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

PUBN-DATE: March 14, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOBAYASHI, AYA	N/A
IDO, SHUICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YUASA CORP	N/A

APPL-NO: JP10244674

APPL-DATE: August 31, 1998

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery with good low temperature characteristics and high cycle characteristics.

SOLUTION: The battery has a positive electrode capable of doping/undoping lithium ions, a negative electrode made of metallic lithium or a material capable of doping/undoping lithium ions, and a nonaqueous electrolyte prepared by dissolving a lithium salt electrolyte in a nonaqueous solvent. The nonaqueous solvent contains a cyanoethoxy compound represented by the general formula,  $R-(OC_2H_4CN)_n$ . In the formula,  $n=1-4$ , R is either one of the following structures.  $R:C_mH_{2m+2-n}$ ,  $C_mH_{2m+2-n}(OC_2H_4)_p$ ,  $C_mH_{2m+2-n}CO$ , and  $C_mH_{2m+2-n}OCO$  ( $m=1-3$ ,  $P=1-4$ ).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode containing a lithium content multiple oxide, the negative electrode which contains a dope and the carbon material which can be dedoped for a lithium ion, and the nonaqueous electrolyte which comes to dissolve a lithium salt electrolyte in a non-aqueous solvent. It is related with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which especially amelioration of an electrolyte presentation was made and was excellent in low temperature-dependency-characteristics nature and a cycle property.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the miniaturization of a pocket device follows on progressing and the demand of a miniaturization and lightweight-izing is increasing to the cell used as the power source. Moreover, advanced features of a device follow on progressing, power consumption increases, and the demand to that charge is completed to a cell for a short time and discharge of a heavy load being possible is increasing. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium ion as a dope and uses as a negative electrode the carbon material which can be dedoped as what meets the demand of the formation of small lightweight attracts attention, and it inquires briskly. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the polymer gel electrolyte for the electrolyte especially to the demand of thin-shape-izing is dramatically suitable. In a service temperature environment, it is high ion conductivity until now as an electrolyte, and since the solvent boiling point is high and the vapor rate is slow, carbonates are used as a main solvent. However, when it is used in this electrolytic-solution solvent independent, since viscosity is high and the ionic conductivity in low temperature falls, lowering of a cell property may arise. In order to solve such a problem, hypoviscosity solvents, such as dimethyl carbonate and diethyl carbonate, are used.

[0003] However, hypoviscosity solvents, such as a chain-like carbonate, are low-boiling point solvents in many cases, a low-boiling point solvent may volatilize at the time of cell production, and the cell engine performance may fall by expansion of a cell, deformation of the cell configuration by lifting of cell internal pressure, or reduction of the amount of solvents. However, it is dramatically difficult to raise low temperature-dependency-characteristics nature, without using a hypoviscosity solvent.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Let it be a key objective for this invention to raise low temperature-dependency-characteristics nature and a cycle property in the nonaqueous electrolyte cell equipped with the positive electrode which is going to solve the above-mentioned problem and contains a lithium content multiple oxide, the negative electrode which contains a dope and the carbon material which can be dedoped for a lithium ion, and the nonaqueous electrolyte which comes to dissolve a lithium salt electrolyte in a non-aqueous solvent.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention a dope, the positive electrode which can be dedoped, a metal lithium negative electrode, or a lithium ion for a lithium ion A dope and the negative electrode which can be dedoped, It is the cell equipped with the nonaqueous electrolyte which comes to dissolve a lithium salt electrolyte in a non-aqueous solvent. This non-aqueous solvent is general formula  $R-(OC_2H_4CN)_n$ . By considering as the nonaqueous electrolyte cell characterized by containing the cyanoethoxy compound expressed, the charge-and-discharge property and cycle property in low temperature can be raised.

[0006] here -- the inside of the above-mentioned formula, and  $n = 1-4$  R are any one of the following structures.

[0007] R:  $C_mH_{2m+2-n}C_mH_{2m+2-n}(OC_2H_4)_pC_mH_{2m+2-n}CO$   $C_mH_{2m+2-n}OCO$  ( $m=1-3$ ,  $p=1-4$ )

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. According to this invention, the thing of the multiple oxide of a lithium, the multiple oxide of cobalt and a lithium, the multiple oxide of nickel and a lithium, and manganese or the above-mentioned multiple oxide which permuted cobalt, nickel, and manganese in part with other transition metals, respectively can be used as a positive electrode, for example. As a negative-electrode ingredient in which charge and discharge are possible, a carbon material can be used for a lithium ion. As a supporting electrolyte of the electrolytic solution,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  etc. -- lithium salt -- independence -- or two or more sorts can be mixed and it can use. As a nonaqueous electrolyte solvent, if two or more sorts of solvents (for example, ethylene carbonate, propylene carbonate, a gamma butyrolactone, etc.) are mixed and cyanoethoxy compounds, such as methyl cyano ethyl ether, ethyl cyano ethyl ether, dicyano ethyl ether, ethylene glycol cyano ethyl ether, methyl cyano ethyl ester, ethyl cyano ethyl ester, and methyl cyano ethyl carbonate, are used including solvents other than independence or the above, it can \*\*, for example. Thereby, the low temperature-dependency-characteristics nature and the cycle property of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be raised.

[0009] As a reason such effectiveness is acquired, it thinks as follows. That is, lowering of the mobility of the lithium ion at the time of the low temperature by the high coefficient of viscosity of nonaqueous electrolyte can be considered as one of the causes of low temperature-dependency-characteristics nature lowering of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. A freezing point and coefficient of viscosity are low, and a cyano ethyl ether compound does not bar migration of a lithium ion under low temperature. Moreover, since the dielectric constant is high, the degree of dissociation of a lithium salt electrolyte is large, and contributes to improvement in ionic conductivity. In addition, since the boiling point is very as high as 150 degrees C or more as compared with other hypoviscosity solvents, such as a chain-like carbonate, in a production process, it is hard to volatilize, and it is suitable, when making it the shape of a sheet like especially a gel electrolyte and assembling. Although these cyanoethoxy compounds are concretely shown in a table 1, this invention is not limited to this.

[0010]

[A table 1]

化合物	名 称	構 造 式
1	メチル2-シアノエチルエーテル	$\text{CH}_3 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$
2	エチル2-シアノエチルエーテル	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$
3	エチレングリコールエチルシアノエーテル	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$
4	ビス-2-シアノエチルエーテル	$\text{NCC}_2 \text{H}_4 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$
5	ビス-2-シアノエトキシエチレングリコール	$\text{NCC}_2 \text{H}_4 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$
6	メチル2-シアノエチルエステル	$\text{CH}_3 \text{COOC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$
7	エチル2-シアノエチルエステル	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{COOC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$
8	メチル2-シアノエチルカーボネート	$\text{CH}_3 \text{OCOOC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$
9	ビス2-シアノエチルカーボネート	$\text{NCC}_2 \text{H}_4 \text{OCOC}_2 \text{H}_4 \text{CN}$

[0011]

[Example] Hereafter, although an example explains the detail of this invention, this invention is not limited to this.

[0012] The sheet-like cell of this invention was produced according to the following procedure.

[0013] (Production of a positive electrode) as positive active material -- as the LiCoO<sub>2</sub> 87 weight section and electric conduction material -- as the carbon 10 weight section and a binder -- the polyvinylidene fluoride 3 weight section -- mixing -- a positive electrode -- a mixture is adjusted and this is distributed to a N-methyl-2-pyrrolidone -- making -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was adjusted. Next, after applying this slurry to homogeneity at one side of the aluminium foil of 20-micrometer thickness which is a positive-electrode charge collector, the sheet-like positive electrode was obtained by drying and performing compression molding with a roll press machine.

[0014] (Production of a negative electrode) the polyvinylidene fluoride 6 weight section which are 94 weight sections and a binder about a carbon material as a negative-electrode active material -- mixing -- a negative electrode -- it considers as a mixture and distributes to a N-methyl-2-pyrrolidone -- making -- a negative electrode -- a mixture -- the slurry was adjusted. Next, after applying this slurry to homogeneity at one side of the copper foil of 20-micrometer thickness which is a negative-electrode charge collector, the sheet-like negative electrode was obtained by drying and performing compression molding with a roll press machine.

[0015] (Production of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery) It is LiBF<sub>4</sub> so that it may become 1 mol/l to one sort chosen from the compounds 1-9 shown in a table 1 of mixed solvents of cyanoethoxy compound 60 capacity % and ethylene carbonate 40 capacity % as a supporting electrolyte. It was made to dissolve and nine kinds of electrolytic solutions were prepared.

[0016] In each above-mentioned electrolytic solution, polyethylene oxide 3 organic-functions acrylic ester was mixed so that a weight ratio with this electrolytic solution might be set to 1:4. The gel electrolyte was formed by making a polypropylene nonwoven fabric with a thickness of 30 micrometers carry out impregnation of this mixed liquor

according to an individual, and irradiating an electron ray. After making above-mentioned positive electrode / gel electrolyte / negative electrode rival, from the positive electrode and the negative electrode, the lead was drawn and it obturated using the aluminum lamination. The thin nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this inventions 1-9 as this shows to drawing 1 was produced.

[0017] In addition, it is in drawing 1 and, for a positive electrode and 3, as for a negative electrode and 5, a separator and 4 are [ 1 / a positive-electrode charge collector and 2 / a negative-electrode charge collector and 6 ] aluminum laminations.

[0018] (Example of a comparison) The nonaqueous liquid rechargeable battery of the example of a comparison was produced on the same conditions except having changed into the gamma butyrolactone the cyanoethoxy compound in the electrolytic solution used for an above-mentioned gel electrolyte.

[0019] The temperature characteristic trial of the cell of this invention and the cell of the example of a comparison was performed, and the rate of discharge capacity to geometric capacity was shown in a table 2.

[0020]

[A table 2]

	20℃放電容量	-10℃放電容量
本発明 1	99.3%	85.0%
本発明 2	98.5%	84.6%
本発明 3	97.0%	83.5%
本発明 4	97.4%	83.9%
本発明 5	96.5%	79.4%
本発明 6	98.8%	84.8%
本発明 7	97.6%	84.1%
本発明 8	96.7%	80.0%
本発明 9	95.8%	79.2%
比較例	95.4%	77.0%

[0021] The result of a table 2 shows that the low-temperature charge/discharge capability ability in -10 degrees C has been improved as compared with the cell of the example of a comparison by which the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention using a cyanoethoxy compound used only the conventional annular carbonate as a non-aqueous solvent.

[0022] Next, the cycle trial which charges and discharges [ charge electrical-potential-difference 4.10V and 37.5mA of charging currents ] on condition that termination electrical-potential-difference 2.70V by 15mA of discharge currents continuously on the conditions of charging-time 3 hours in the temperature of 20 degrees C using the cell of this invention 1 and the cell of the example of a comparison was performed. The result is shown in drawing 2.

[0023] It turns out that the cell of this invention 1 is excellent in a cycle property compared with the cell of the example

of a comparison a passage clear from drawing 2 .

[0024]

[Effect of the Invention] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which contains a lithium content multiple oxide according to this invention, the negative electrode which contains a dope and the carbon material which can be dedoped for a lithium ion, and the nonaqueous electrolyte which comes to dissolve a lithium salt electrolyte in a non-aqueous solvent, low temperature-dependency-characteristics nature and a cycle property can be improved, and the industrial value is size.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is the cell equipped with the nonaqueous electrolyte which comes to dissolve [ a dope, the negative electrode which can be dedoped, and a lithium salt electrolyte ] a dope, the positive electrode which can be dedoped, a metal lithium negative electrode, or a lithium ion in a non-aqueous solvent for a lithium ion, and this non-aqueous solvent is general formula  $R-(OC_2H_4CN)_n$ . Nonaqueous electrolyte cell characterized by containing the cyanoethoxy compound expressed. here -- the inside of the above-mentioned formula, and  $n=1-4$  R are any one of the following structures.

R:  $C_mH_{2m+2-n}C_mH_{2m+2-n}(OC_2H_4)_pC_mH_{2m+2-n}CO$   $C_mH_{2m+2-n}OCO$  ( $m=1-3$ ,  $p=1-4$ )

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 by which 5-100 capacity % content of said cyanoethoxy compound is done into the non-aqueous solvent.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 or 2 by which said non-aqueous solvent contains at least one sort in ethylene carbonate, propylene carbonate, and gamma butyl lactone as a subsolvent.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 3 the range of whose capacity factor of said cyanoethoxy compound and subsolvent is 0:100-95:5.

[Claim 5] It is the cell equipped with the gel electrolyte which serves as [ lithium ion / a dope, the positive electrode which can be dedoped, a metal lithium negative electrode, or / electrolyte / lithium salt ] a dope and a negative electrode which can be dedoped from the nonaqueous electrolyte which it comes to dissolve in a non-aqueous solvent, and a macromolecule in a lithium ion, and this non-aqueous solvent is general formula  $R-(OC_2H_4CN)_n$ . Nonaqueous electrolyte cell characterized by containing the cyanoethoxy compound expressed. here -- the inside of the above-mentioned formula, and  $n=1-4$  R are any one of the following structures.

R:  $C_mH_{2m+2-n}C_mH_{2m+2-n}(OC_2H_4)_pC_mH_{2m+2-n}CO$   $C_mH_{2m+2-n}OCO$  ( $m=1-3$ ,  $p=1-4$ )

[Claim 6] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 5 by which said gel electrolyte contains the macromolecule which has ethylene OKISAITO.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-77096  
(P2000-77096A)

(43) 公開日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

ターマコード\* (参考)  
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-244674

(22) 出願日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 小林 亜矢

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(72) 発明者 井土 秀一

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

Fターム (参考) 5H029 AJ01 AJ05 AK03 AL06 AL12  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
AM16 CJ08 EJ11 HJ02 HJ07

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【目的】 低温特性およびサイクル特性に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【構成】 リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る正極と、金属リチウム負極又はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた電池であって、該非水溶媒が一般式  $R-(OC_2H_4CN)_n$  で表されるシアノエトキシ化合物を含有する非水電解質電池とすること、上記目的を達成できる。ここで、上記式中、 $n=1\sim 4$ 、 $R$ は下記構造のいずれか1つである。

$R: C_m H_{2m+2-n}、C_m H_{2m+2-n} (OC_2 H_4 )$   
 $p、C_m H_{2m+2-n} CO、C_m H_{2m+2-n} OCO (m$   
 $=1\sim 3, p=1\sim 4)$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る正極と、金属リチウム負極又はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた電池であって、該非水溶媒が一般式  $R-(OC_2H_4CN)_n$  で表されるシアノエトキシ化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池。ここで、上記式中、 $n=1\sim4$ 、 $R$ は下記構造のいずれか1つである。

$R: C_m H_{2m+2-n}、C_m H_{2m+2-n}(OC_2H_4)_p、C_m H_{2m+2-n}CO、C_m H_{2m+2-n}OCO$  ( $m=1\sim3, p=1\sim4$ )

【請求項2】 前記シアノエトキシ化合物が、非水溶媒中に5～100容量%含有されている請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記非水溶媒が、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、およびガンマブチラクトンのうち少なくとも1種を副溶媒として含有する請求項1又は2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 前記シアノエトキシ化合物と副溶媒との容量比が、0:100～95:5の範囲である請求項3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る正極と、金属リチウム負極又はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液と高分子よりなるゲル電解質を備えた電池であって、該非水溶媒が一般式  $R-(OC_2H_4CN)_n$  で表されるシアノエトキシ化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池。ここで、上記式中、 $n=1\sim4$ 、 $R$ は下記構造のいずれか1つである。

$R: C_m H_{2m+2-n}、C_m H_{2m+2-n}(OC_2H_4)_p、C_m H_{2m+2-n}CO、C_m H_{2m+2-n}OCO$  ( $m=1\sim3, p=1\sim4$ )

【請求項6】 前記ゲル電解質が、エチレンオキササイトを有する高分子を含有している請求項5記載の非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた非水電解質二次電池に関する。特に電解質組成の改良がなされ低温特性、およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯機器の小型化が進むに伴い、その電源として使用される電池に対して小型化、軽量化の要求が高まっている。また、機器の高機能化が進むに

伴い、消費電力が増大し、電池に対して短時間で充電が完了すること、および高負荷の放電が可能なることへの要求が高まっている。小型軽量化の要求に応えるものとしてリチウムイオンをドーブ、脱ドーブすることのできる炭素材料を負極とする非水電解質二次電池が注目され、盛んに研究されている。特に薄型化の要求に対して電解質に高分子ゲル電解質を用いた非水電解質二次電池は非常に適している。これまで電解質として使用温度環境において高イオン伝導性であり、および溶媒沸点が高く蒸発速度が遅いことから、炭酸エステル類が主溶媒として用いられている。しかし、同電解液溶媒単独にて使用した場合、粘度が高く低温でのイオン伝導度が低下するため電池特性の低下が生じる場合がある。このような問題を解決するためにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートといった低粘度溶媒を用いている。

【0003】しかし、鎖状炭酸エステル等の低粘度溶媒は低沸点溶媒であることが多く、電池作製時において低沸点溶媒が揮発し、電池の膨張、電池内圧の上昇による電池形状の変形、又は溶媒量の減少により電池性能が低下する場合がある。しかしながら、低粘度溶媒を用いずに低温特性を向上させるのは非常に困難である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題を解決しようとするものであり、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた非水電解液電池において、低温特性およびサイクル特性を向上させることを主目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る正極と、金属リチウム負極又はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた電池であって、該非水溶媒が一般式  $R-(OC_2H_4CN)_n$  で表されるシアノエトキシ化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池とすることで、低温での充放電特性およびサイクル特性を向上させることができる。

【0006】ここで、上記式中、 $n=1\sim4$ 、 $R$ は下記構造のいずれか1つである。

【0007】 $R: C_m H_{2m+2-n}、C_m H_{2m+2-n}(OC_2H_4)_p、C_m H_{2m+2-n}CO、C_m H_{2m+2-n}OCO$  ( $m=1\sim3, p=1\sim4$ )

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明によれば、例えば、正極としてリチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物、リチウムとマンガンの複合酸化物、もしくは上記複合酸化物のそれぞれコバルト、ニッケル、マンガン他

の遷移金属で一部置換したものをを用いることができる。リチウムイオンを充放電可能な負極材料としては炭素材料を用いることができる。電解液の支持塩としては  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  等のリチウム塩を単独、又は2種以上混合して用いることができる。非水電解液溶媒としては、例えば、メチルシアノエチルエーテル、エチルシアノエチルエーテル、ジシアノエチルエーテル、エチレンジグリコールシアノエチルエーテル、メチルシアノエチルエステル、エチルシアノエチルエステル、メチルシアノエチルカーボネート等のシアノエトキシ化合物を単独、又は上記以外の溶媒を含めて（例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびガンマブチロラクトン等の）2種以上の溶媒を混合して用いることができる。これにより、非水電解質二次電池の低温特性お\*

\*よびサイクル特性を向上させることができる。

【0009】このような効果が得られる理由としては次のように考えられる。即ち、非水電解質二次電池の低温特性低下の原因の一つとして、非水電解液の高粘性率による低温時のリチウムイオンの移動度の低下が考えられる。シアノエチルエーテル化合物は凝固点および粘性率が低く低温下においてリチウムイオンの移動を妨げることではない。又、誘電率が高いため、リチウム塩電解質の解離度が大きく、イオン伝導度の向上に寄与する。加えて鎖状炭酸エステル等の他の低粘度溶媒と比較して沸点が150℃以上と非常に高いため生産工程において揮発しにくく、特にゲル電解質のようにシート状にして組み立てる場合適している。表1にこれらのシアノエトキシ化合物について具体的に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0010】

【表1】

化合物	名 称	構 造 式
1	メチル2-シアノエチルエーテル	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
2	エチル2-シアノエチルエーテル	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
3	エチレンジグリコールシアノエチルエーテル	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
4	ビス-2-シアノエチルエーテル	$\text{NCC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
5	ビス-2-シアノエトキシエチレンジグリコール	$\text{NCC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
6	メチル2-シアノエチルエステル	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_4\text{CN}$
7	エチル2-シアノエチルエステル	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_4\text{CN}$
8	メチル2-シアノエチルカーボネート	$\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_4\text{CN}$
9	ビス-2-シアノエチルカーボネート	$\text{NCC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{CN}$

【0011】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0012】下記の手順にしたがって、本発明のシート※50

※状電池を作製した。

【0013】（正極の作製）正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  87重量部と導電材としてカーボン10重量部、および結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を混合

し正極合剤を調整し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを調整した。次に、このスラリーを正極集電体である20 $\mu$ m厚のアルミニウム箔の片面に均一に塗布した後、乾燥してロールプレス機により圧縮成型を行うことによりシート状正極を得た。

【0014】(負極の作製)負極活物質として炭素材料を94重量部と結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部を混合し負極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを調整した。次に、このスラリーを負極集電体である20 $\mu$ m厚の銅箔の片面に均一に塗布した後、乾燥してロールプレス機により圧縮成型を行うことによりシート状負極を得た。

【0015】(非水電解液二次電池の作製)表1に示した化合物1から9から選んだ1種のシアノエトキシ化合物60容量%と炭酸エチレン40容量%との混合溶媒に、支持塩として1mol/lになるようLiBF<sub>4</sub>を溶解させ、9種類の電解液を準備した。

【0016】上記各電解液中に、ポリエチレンオキサイド3官能アクリル酸エステルを該電解液との重量比が \*20

\*1:4になるよう混合した。この混合液を厚さ30 $\mu$ mのポリプロピレン不織布に個別に含浸させて電子線を照射することによってゲル電解質を形成した。上述の正極/ゲル電解質/負極とを張り合わせた後、正極および負極よりリードを導出し、アルミラミネートを用いて封口した。これにより図1に示すような本発明1から9の薄型非水電解質二次電池を作製した。

【0017】なお、図1の中で、1は正極集電体、2は正極、3はセパレータ、4は負極、5は負極集電体、6はアルミラミネートである。

【0018】(比較例)上述のゲル電解質に用いる電解液中のシアノエトキシ化合物をガンマブチロラクトンに変更した以外は同一条件にて比較例の非水液二次電池を作製した。

【0019】本発明の電池と比較例の電池の温度特性試験を行い、理論容量に対する放電容量の割合を表2に示した。

【0020】

【表2】

	20℃放電容量	-10℃放電容量
本発明1	99.3%	85.0%
本発明2	98.5%	84.6%
本発明3	97.0%	83.5%
本発明4	97.4%	83.9%
本発明5	96.5%	79.4%
本発明6	98.8%	84.8%
本発明7	97.6%	84.1%
本発明8	96.7%	80.0%
本発明9	95.8%	79.2%
比較例	95.4%	77.0%

【0021】表2の結果より、シアノエトキシ化合物を ※ 来の環状炭酸エステルのみを使用した比較例の電池と比用いた本発明の非水電解液二次電池は非水溶媒として従※50 較して-10℃における低温充放電性能が改善されたこ

とがわかる。

【0022】次に、本発明1の電池と比較例の電池を用い、温度20℃において、充電電圧4.10V、充電電流37.5mAで充電時間3時間の条件で充電を行い、続いて放電電流15mAで終止電圧2.70Vの条件で放電を行うサイクル試験を行った。その結果を図2に示す。

【0023】図2から明らかなとおり、本発明1の電池は、比較例の電池に比べてサイクル特性が優れていることが分かる。

【0024】

【発明の効果】本発明によればリチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒

に溶解してなる非水電解液を備えた非水電解質二次電池において、低温特性、およびサイクル特性を向上することができ、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

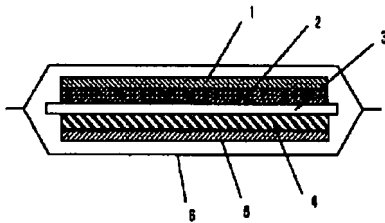
【図1】本発明の非水電解質電池の断面図である。

【図2】本発明1の電池と比較例の電池とのサイクル特性を示した図である。

【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 負極集電体
- 6 アルミラミネート

【図1】



【図2】

